BEITRÄGE

ZUR

KENNTNISS DES AMARINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

KARL ELBS

AUS ALTBREISACH.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1881.

Im hiesigen Universitäts-Laboratorium sind seit einigen Jahren systematische Untersuchungen über Halogenalkylverbindungen organischer Basen, vornehmlich der China-Alkaloide, ausgeführt worden, welche eine Menge wichtiger Resultate ergeben haben. Es war nun von hohem Interesse, ausgerüstet mit den neuen Erfahrungen, eine Arbeit wieder aufzunehmen, welche von Borodine[1]) schon vor Jahren (1856) unternommen war.

Dieser Chemiker hatte nämlich die Base Amarin mit Jodäthyl behandelt und gefunden, dass nicht, wie zu erwarten war, einfach Jodäthyl sich addirt, sondern neben dieser Addition eine Aethylgruppe in's Molekül eintritt unter gleichzeitiger Bildung von jodwasserstoffsaurem Amarin nach folgender Gleichung:

$$2\,C_{21}H_{18}N_2 + 2\,C_2H_5J = C_{21}H_{17}(C_2H_5)N_2 \,.\, C_2H_5J + C_{21}H_{18}N_2 \cdot HJ.$$

Seine weiteren Schlüsse über die Constitution des Amarins gründen sich nur auf Vorversuche, die durch keine Analysen gestützt sind.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Claus nahm ich diese Arbeit wieder auf.

Zunächst galt es, eine praktische Darstellungsweise des Amarins zu finden, da die bisher angegebenen zur Herstellung grösserer Mengen sich ungeeignet erwiesen.

Als Ausgangsmaterial diente Benzaldehyd, zuerst reiner, natürlicher, dann künstlich aus Toluol hergestellter,

---

[1]) S. Ann. Chem. Pharm. 110, S. 85 d. f.

bezogen aus der Fabrik von Kahlbaum in Berlin. Derselbe liefert selbstverständlich eben so gute Resultate wie das natürliche Bittermandelöl und bietet den Vorzug weit grösserer Billigkeit. Aus dem Benzaldehyd wurde zuerst Hydrobenzamid dargestellt und dieses dann in Amarin übergeführt.

Zur Gewinnung des Hydrobenzamid's durch Einwirkung von Ammoniak auf Benzaldehyd sind mehrere, wenig von einander verschiedene Methoden angegeben; alle liefern ein Produkt, das, um zur Weiterverarbeitung tauglich zu sein, umkrystallisirt werden muss. Dies ist ein grosser Missstand; denn krystallisirt man auch noch so vorsichtig aus Alkohol um, so zerlegt sich doch stets ein grosser Theil der Substanz wieder in Ammoniak und Bittermandelöl; verwendet man aber Aether, so erhält man Anfangs zwar brauchbare Krystalle, später jedoch fast nur Harz.

Ich suchte deshalb nach einem andern Verfahren und fand folgendes allen Anforderungen entsprechend:

Benzaldehyd wird in etwa dem gleichen Volum Aether gelöst, 3—4 Volumina concentrirtes wässriges Ammoniak dazu gegossen und das Gemenge in fest verschlossener Flasche je nach der Jahreszeit 8—14 Tage sich selbst überlassen. (Zeitweiliges Umschütteln beschleunigt die Einwirkung.)

Nach Ablauf dieser Zeit hat sich die Flasche mit farblosen Krystallkrusten von Hydrobenzamid erfüllt; man giesst die Flüssigkeit davon ab, wäscht die Krystalle mit Wasser und trocknet sie über Schwefelsäure. Dieselben sind völlig rein und haben den Schmelzpunkt 110° C.

Bei diesem Verfahren beträgt die Ausbeute 90%; die abgegossene ätherische Lösung verwendet man wieder zur nächsten Operation.

Verschiedene, bei der Beschäftigung mit Hydrobenz-

amid wahrgenommene Thatsachen liessen vermuthen, dass dasselbe, der bisherigen Annahme entgegen, nicht mit Amarin isomer, sondern ein sauerstoffhaltiger Körper sei, der erst durch Wasseraustritt in letzteres übergehe.

Die Krystalle der Substanz wollten z. B. auch nach längerem Stehen über Schwefelsäure nicht völlig trocken und geruchlos werden; eine Lösung von Benzaldehyd in absolutem Alkohol gab nach dem Einleiten von Ammoniak kein Hydrobenzamid, sondern Amarin, während eine Lösung in absolutem Aether unter gleichen Umständen nur Hydrobenzamid lieferte, wohl deshalb, weil Aether nicht in dem Maasse als wasserentziehendes Mittel wirkt, wie Alkohol.

Analysen, mit Hydrobenzamid ausgeführt, das ein ganzes Sommersemester hindurch über Schwefelsäure gestanden hatte, bestätigten obige Ansicht insofern, als sie für die Formel $C_{21}H_{18}N_2$ etwas zu niedern Kohlenstoffgehalt und etwas zu viel Wasserstoff ergaben, obwohl sie unter sich genügend übereinstimmten.

Die Resultate der Elementaranalysen sind:

I. Angewandte Substanz: 0,4806 Gr.
Gefunden: CO_2 = 1,4789 Gr. = 83,9% C.
H_2O = 0,2796 „ = 6,5 „ H.

II. Angewandte Substanz: 0,3736 Gr.
Gefunden: CO_2 = 1,1499 Gr. = 83,9% C.
H_2O = 0,2116 „ = 6,3 „ H.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C %	84,56	83,9	83,9
H %	6,04	6,5	6,3

Eine Probe des zu vorstehenden Analysen verwendeten Hydrobenzamid's lieferte mit Essigsäure zersetzt, nicht blos Ammoniumacetat und Bittermandelöl, wie dies bei reinem Hydrobenzamid hätte der Fall sein müssen, son-

dern auch eine nicht zu vernachlässigende Menge essigsaures Amarin, was beweist, dass Hydrobenzamid schon beim Stehen über Schwefelsäure in Amarin theilweise übergehen kann. Nimmt man nun dasselbe als sauerstoffhaltig an, so ist klar, dass ein Gemenge davon mit Amarin bei der Analyse für Kohlenstoff zu niedrige Werthe geben muss, wenn man auf die Formel $C_{21}H_{18}N_2$ berechnet.

Mit dem nämlichen Hydrobenzamid wurde auch eine Stickstoffbestimmung ausgeführt, deren Resultat völlig auf die Formel $C_{21}H_{18}N_2$ stimmte. Dies widerspricht jedoch der früher ausgesprochenen Ansicht nicht; denn eine Hydroxylgruppe statt eines Wasserstoffatomes macht bei so hohem Molekulargewicht keinen sehr grossen Unterschied im Stickstoffgehalt, einem Theil des analysirten Produktes kam ja auch wirklich die Formel $C_{21}H_{18}N_2$ zu und schliesslich liefern Stickstoffbestimmungen, ausgeführt nach der Methode von Varrentrapp und Will leicht etwas zu hohe Resultate. Die Analyse ergab:

Angewandte Substanz: 0,2898 Gr.

Gefunden $Pt(NCl_4)_2Cl_6$: 0,4301 Gr.

„ N % = 9,4

Berechnet N % = 9,39.

Eine mit Hydrobenzamid, das 8 Tage im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure gestanden hatte, ausgeführte Analyse gab Zahlen, die ganz deutlich auf einen Sauerstoffgehalt hinweisen.

Angewandte Substanz: 0,3928 Gr.

CO_2 gefunden: 1,1924 Gr. = C % 82,8

H_2O „ 0,2583 „ = H % 7,3.

Durch weitere Analysen, welche Herr Lupp im hiesigen Universitäts-Laboratorium ausführte, wurden die obigen Befunde bestätigt. Je länger das Hydrobenzamid über Schwefelsäure steht, desto mehr steigt sein Kohlenstoffgehalt, weil es eben unter Wasserverlust in Amarin übergeht.

Da es von Interesse war, das Verhalten des Hydrobenzamid's in der Wärme genau kennen zu lernen, wurden 50 Gr. der reinen, möglichst getrockneten Krystalle in einem Destillirkolben mit vorgelegtem U-Rohre im Oelbade erhitzt. Bei 110° C. beginnt eine sehr schwache Ammoniakentwicklung, während gleichzeitig Spuren von Bittermandelöl und etwas Wasser sich in der Vorlage verdichten. Dies dauert fort, bis die Temperatur 140° C. erreicht hat; dann beginnt die Masse aufzuschäumen, die Ammoniakentwicklung wird beträchtlich und es destillirt etwas braunes, wohlriechendes Oel. Erst bei etwa 250° C. hören diese Erscheinungen auf, die Masse fliesst ruhig und erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

An kochenden Aether gibt sie fast nur einen braunen Farbstoff ab, in sehr viel kochendem Alkohol löst sie sich völlig und gibt beim Erkalten eine schöne Krystallisation von Lophin, mit genau dem Schmelzpunkt 270° C., also in völlig reinem Zustand.

Dieser Versuch erklärt, warum man bei der Darstellung von Amarin aus Hydrobenzamid nach der Methode von Bertagnini[1]) die Temperatur nicht über 130° C. steigern darf; in dem Intervall von 110—140° C. verliert die Masse ausser ein wenig Ammoniak und Bittermandelöl nur Wasser und geht hiedurch in Amarin über, steigt die Hitze, so beginnt unter complicirterer Zersetzung die Lophinbildung.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 88 S. 127.

Amarin.

Zur Verwandlung des Hydrobenzamid's in Amarin wird dasselbe 2—3 Stunden lang auf 120—130° C. erhitzt, die Schmelze noch heiss mit wenig Alkohol gemischt, mit concentrirter Salzsäure übersättigt und dann kräftig geschüttelt. Sogleich fällt salzsaures Amarin als Krystallbrei heraus. Man bringt denselben nach eintägigem Stehen in einen Trichter, saugt die Mutterlauge ab und wäscht mit Aether, welcher die den Krystallen anhängende Schmiere löst, die Krystalle selbst aber völlig intakt lässt.

Um aus dem salzsauren Salz die freie Base abzuscheiden, erhitzt man es im Kolben mit dem 3—4fachen Gewichte Alkohol zum Sieden, setzt nach und nach festes Aetzkali im Ueberschusse zu und giesst in eine Schale aus.

Nach Zusatz von Wasser, um eine Braunfärbung des Amarins durch die alkoholische Kalilauge zu vermeiden, dunstet man den Alkohol auf dem Wasserbade ab, lässt erkalten, giesst die über dem Harzkuchen stehende Flüssigkeit weg, erwärmt wieder mit Wasser u. s. w., bis die Flüssigkeit keine alkalische Reaction mehr zeigt. Das so erhaltene Amarin bildet einen schmutzigweissen, etwas klebrigen und gleichzeitig spröden Harzkuchen, der meistens beim Aufbewahren von selbst krystallinisch wird. Es ist in dieser Form zu jeder Verwendung tauglich, da es nur durch sehr wenig Lophin verunreinigt ist. Vollkommen rein erhält man es durch einmalige Krystallisation aus Aether, wobei das Lophin ungelöst zurückbleibt, in grossen, farblosen Prismen vom Schmelzpunkte 100° C.

Die Reindarstellung des Amarins vermittelst des essigsauren Salzes fand ich beim Arbeiten mit grossen Mengen weniger praktisch, obgleich sie den Vortheil bietet, lophinfreies Amarin zu liefern. Kocht man nämlich die Schmelze mit sehr viel verdünnter Essigsäure, so bleibt Lophin zurück, während Amarin als essigsaures Salz sich löst; fällt man dann die Lösung mit Ammoniak oder Kalilauge, so scheidet sich die Base als weisse, käsige Masse aus. War die essigsaure Lösung aber nicht sehr verdünnt, was beim Arbeiten in irgend grösserem Maassstabe unhandlich grosse Gefässe erfordert, so fällt das Alkali einen grossen Theil des essigsauren Amarins unzersetzt als Oel aus, dem auch durch längeres Kochen mit der alkalischen Flüssigkeit die Säure nur sehr unvollständig entzogen werden kann.

Da Borodine das Amarin als primäre Base angesprochen hatte, so wurde versucht, nach der Hoffmann'schen Reaktion durch Einwirkung von Oxalsäureäthyläther ein substituirtes Oxamid, das „Oxamarid" zu erhalten. Auf dem Wasserbade zeigte sich keine merkliche Einwirkung, weder beim direkten Zusammenbringen der beiden Körper, noch in alkoholischer Lösung. Wurde jedoch die Base längere Zeit bei 186° C. (dem Siedepunkt des Oxalsäureäthers), mit diesem Körper behandelt, so destillirte Alkohol über, ein Beweis, dass eine Reaktion eingetreten war. Nach Entfernung des überschüssigen Oxal-Aethers blieb ein Harz zurück, das sich nur noch zum geringsten Theil in Aether löste, also kein Amarin mehr war. Allein die weitere Untersuchung zeigte, dass darin kein Körper von den zu erwartenden Eigenschaften eines substituirten Oxamides vorhanden war, sondern dass es aus einem Gemenge von Oxamid, oxalsaurem Amarin, oxalsaurem Lophin und Lophin bestand. Es hatte also keine einfache Umsetzung, sondern eine complizirte Reaction stattgefunden, wobei durch Oxydation

Lophin u. s. w. entstanden war. Dieser Versuch spricht entschieden dagegen, das Amarin als primäre Base aufzufassen.

Versuche, durch die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Amarin einen substituirten Sulfoharnstoff zu erhalten, führten gleichfalls zu keinem Resultate; auch hierbei zeigte das Amarin keineswegs die Eigenschaften einer primären Base.

Sowohl eine Lösung von Amarin in Schwefelkohlenstoff als eine alkoholische Lösung der Base mit Schwefelkohlenstoff versetzt entwickeln beim Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler Schwefelwasserstoff; allein die Entwicklung ist äusserst träge und hat selbst nach 14tägigem Kochen ihr Ende noch nicht erreicht. Das Reaktionsprodukt konnte zur Krystallisation gebracht werden und lieferte verschiedene Körper mit den ungefähren Schmelzpunkten 85°, 108°, 210° C., aber keinen, der für einen Sulfoharnstoff angesprochen werden konnte.

Keinen bessern Erfolg hatte das Erhitzen von Amarin mit Schwefelkohlenstoff in Einschmelzröhren.

Auch durch Zusammenschmelzen von Amarin mit Sulfoharnstoff, wobei das Gemenge unter starkem Aufschäumen Ammoniak entwickelt, wird kein einheitlicher Körper erhalten, weshalb das Reaktionsprodukt einstweilen nicht näher untersucht wurde.

Weiteren Untersuchungen bleibt es vorbehalten, in den Gang dieser Reaktionen, welche einige schön krystallisirende, gut definirte Körper ergeben, Klarheit zu bringen.

Das salzsaure Amarin ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol nicht gerade leicht löslich. Aus Alkohol scheidet es sich in grossen, farblosen, wasserfreien Krystallen ab, die bei etwa 325° C. unzersetzt schmelzen.

Das jodwasserstoffsaure Amarin sehr schwer löslich in Wasser, löst sich leicht in Alkohol; aus wässrig

alkoholischer Lösung krystallisirt es in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln; dieselben verwittern an der Luft und färben sich gelb; sie enthalten ein Molekül Krystallwasser; unter Abgabe desselben schmelzen sie bei etwa 160° C., erstarren dann und schmelzen nun im entwässerten Zustande wieder bei 275° C.

Eine Krystallwasserbestimmung ergab:

Angewandte Substanz: 0,3198 Gr.

Verlust beim Erhitzen auf 110° C.: 0,0142 Gr. 4,44%.

1 Molekül Krystallwasser entspricht: 4,43%.

Amarin und Methyljodid.

Uebergiesst man gepulvertes Amarin mit Jodmethyl, im molekularen Verhältniss, so erwärmt sich das Gemenge stark und ist bald in eine honigartige Masse übergegangen, die nur noch schwach nach Jodmethyl riecht. Dieselbe besteht wesentlich aus zwei Körpern, dem Additionsprodukt von methylirtem Amarin mit Jodmethyl und aus jodwasserstoffsaurem Amarin. Eine alkoholische Lösung von Amarin mit Jodmethyl am Rückflusskühler einige Stunden erwärmt, liefert gleichfalls diese beiden Körper. (Farbstoffe bilden sich bei dieser Operation nicht; die Gelbfärbung der Flüssigkeit rührt blos von etwas gebildetem Polyjodid her.)

Am vortheilhaftesten ist es jedoch, eine ätherische Lösung von Amarin mit der molekularen Menge Jodmethyl in verschlossener Flasche 8—14 Tage stehen zu lassen. Die in Aether unlöslichen Reactionsprodukte scheiden sich als Krystallkrusten ab, während überschüssiges Amarin und nebenbei in geringer Menge gebildete Harze in Lösung bleiben. (Den abgegossenen Aether verwendet man wieder bei der nächsten Darstellung.)

Die Trennung des jodwasserstoffsauren Amarins von dem substituirten Jodide durch fraktionirte Krystallisation ist höchst unbequem, weil beide Körper in Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht löslich sind und zudem ungefähr gleiche Krystallisationstendenz zeigen.

Nachdem ich gefunden hatte, dass das substituirte Jodid durch Ammoniak nicht zersetzt wird, bewerkstelligte ich deshalb die Trennung folgendermassen:

Das Gemenge wurde in Alkohol gelöst, mit überschüssigem Ammoniak versetzt, auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und dann mit sehr viel Wasser ausgekocht.

Hierbei bleibt das Amarin ungelöst zurück, Jodammonium und das substituirte Jodid gehen in Lösung; beim Erkalten scheidet sich letzteres fast vollständig in weissen, undeutlichen Kryställchen ab, während ersteres in der Mutterlauge bleibt. Diese Methode liefert zwar in einer Operation gleich reines Methylamarinmethyljodid, ist aber doch mangelhaft, weil die Ausbeute eine schlechte ist.

Es mag das wohl zwei Gründe haben: Einmal entzieht das kochende Wasser dem geschmolzenen Amarinklumpen das Jodid nur unvollständig und dann wird Methylamarinmethyljodid durch alkoholisches Ammoniak in der Hitze, wenn auch nicht glatt zersetzt, so doch theilweise in ein Harz verwandelt, das zu weiterer Verwendung untauglich ist.

Schliesslich fand ich ein brauchbares Verfahren, welches sich darauf gründet, dass das Methylamarinmethyljodid in Chloroform wider Erwarten sehr leicht sich löst, während das jodwasserstoffsaure Amarin darin schwer, fast unlöslich ist. Wenn man daher das grob gepulverte Krystallgemenge mit kaltem Chloroform auszieht, so erhält man eine syrupdicke Lösung, die fast die ganze Menge der Methyljodidverbindung und nur sehr wenig jodwasserstoffsaures Salz enthält. Da der Körper aus Chloroform nur sehr schlecht krystallisirt, so verdunstet man dasselbe, löst den Rückstand in heissem Alkohol und erhält beim Erkalten grosse, wenig gefärbte Krystalle.

Methylamarinmethyljodid.

Diese Verbindung ist in heissem Wasser sehr schwer, in kaltem fast nicht löslich, in heissem Alkohol löst sie sich

sehr leicht und in Chloroform auch in der Kälte fast in jedem Verhältniss; in Aether ist sie unlöslich. Aus kochendem Wasser krystallisirt das Jodid in kleinen, undeutlichen Nadeln, ebenso aus Chloroform, aus Alkohol dagegen in grossen wasserhellen Pyramiden, die sich an Luft und Licht gelblich färben. Der Schmelzpunkt liegt bei 246° C.

Wenn man das Jodid nach dem zuletzt angegebenen Verfahren darstellt, so erhält man etwa die Hälfte des Gewichts des angewandten Amarins an reiner Substanz, entsprechend etwa 60% der theoretischen Ausbeute.

Von Ammoniak wird das Jodid nicht zersetzt; auch wässrige Kalilauge hat auf die feste Substanz sehr wenig Wirkung, alkoholische Kalilauge dagegen bildet sofort Jodkalium unter Abscheidung der Base.

Eine absolut sichere Entscheidung, ob das substituirte Jodid Methylamarinmethyljodid oder Amarinmethyljodid sei, kann durch die Elementaranalyse kaum erwartet werden; zwei ausgeführte Verbrennungen ergaben:

I. Angewandte Substanz: 0,4202 Gr.

Gefunden: CO_2 = 0,9291 Gr. = 60,32% C.

„ H_2O = 0,2079 „ = 5,31 „ H.

II. Angewandte Substanz: 0,3064 Gr.

Gefunden: CO_2 = 0,6747 Gr. = 60,39% C.

„ H_2O = 0,1489 „ = 5,40 „ H.

	Berechnet		Gefunden:	
	für $C_{21}H_{18}N_2CH_3J$	für $C_{21}H_{17}(CH_3)N_2CH_3J$:	I.	II.
C %	59,86	60,66	60,32	60,39
H %	4,99	5,27	5,31	5,40

Entscheidender ist die Jodbestimmung; dieselbe ergab:

Angewandte Substanz: 0,4794 Gr.

Gefunden: AgJ = 0,2465 Gr. = 27,78% J.

Berechnet		Gefunden:
für $C_{21}H_{18}N_2CH_3J$	für $C_{21}H_{17}(CH_3)N_2CH_3J$:	
J % 28,86	27,99	27,78

Die Einwirkung von Methyljodid auf Amarin geht also im Wesentlichen nach folgender Gleichung vor sich:

$$2\,C_{21}H_{18}N_2 + 2\,CH_3J = C_{21}H_{18}N_2 \,.\, HJ + C_{21}H_{17}(CH_3)N_2 \,.\, CH_3J.$$

Um festzustellen, ob das Methylamarinmethyljodid noch ein weiteres Molekül Jodmethyl anzulagern im Stande sei, erwärmte ich die alkoholische Lösung des Jodides mit der berechneten Menge Jodmethyl am Rückflusskühler 6 Stunden lang. Die Lösung lieferte beim Erkalten grosse braungelbe Krystalle und aus der Mutterlauge schossen beim freiwilligen Verdunsten kleine dunkelgelbe Prismen mit stahlblauem Reflex an.

Eine Analyse der gelben Krystalle lieferte 29,4% J., während das Jodmethylmethylamarinmethyljodid 42,6% J. enthalten musste.

Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich dann auch fast farblose Krystalle von Methylamarinmethyljodid, der Ausgangssubstanz, welche genau den Schmelzpunkt 246° C. hatten.

Der andere Körper aus der Mutterlauge bildete, wie die mikroskopische Untersuchung zeigte, prismatische, optisch zweiaxige Krystalle mit sehr starkem Dichroismus von Gelb nach Braunviolett und lebhaftem blauviolettem Flächenreflex. Eine Jodbestimmung ergab 57,6% J.

Hiernach ist derselbe Methylamarinmethyltrijodid, dessen Formel $C_{21}H_{17}(CH_3)N_2 \,.\, CH_3J_3$ 58% J. verlangt.

Der Schmelzpunkt liegt bei 152° C.

Dijodmethylmethylamarin war also nicht entstanden, sondern durch das Kochen mit wasserhaltigem Alkohol hatte sich etwas Methyljodid zersetzt, in Folge dessen war das Trijodid gebildet worden und ein geringer Theil dieses Körpers hatte das übrige, unverändert gebliebene Methylamarinmethyljodid braungelb gefärbt und seinen Jodgehalt etwas erhöht.

Trockenes Jodid mit concentrirter Salzsäure gekocht, löst sich mit braungelber Farbe; beim Erkalten scheiden sich undeutliche, braungelbe Krystalle aus, die allerdings auch nach dem Abpressen noch salzsäurehaltig sind, aber im Exsiccator oder beim Umkrystallisiren selbst aus stark mit Salzsäure angesäuertem Alkohol ihren Säuregehalt verlieren und im Wesentlichen unverändertes Ausgangsmaterial sind, das nur durch etwas braunes Harz verunreinigt ist.

Nach diesen Versuchen scheint es, dass das Amarin trotz seiner zwei Stickstoffatome überhaupt nicht die Fähigkeit besitzt, unter Umständen als zweiwerthige Base aufzutreten, wie z. B. die Chinaalkaloide, bei denen die Bildung der Dihalogendialkylverbindungen und der salzsauren Salze der Halogenalkylverbindungen meistens leicht von Statten geht.

Dimethylamarin.

Oben wurde erwähnt, dass das Methylamarinmethyljodid durch alkoholische Kalilauge rasch und glatt zersetzt wird. Zur Reindarstellung der freien Base verfährt man genau so, wie bei der Herstellung des Amarins aus dem salzsauren Salze, nur krystallisirt man den Harzkuchen nicht aus Aether, sondern aus Alkohol um, da das Dimethylamarin in Aether schwer löslich ist.

Bei Anwendung von reinem Jodid ist die Ausbeute fast quantitativ.

Das Dimethylamarin ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Chloroform leicht, in Aether schwer löslich.

Aus heisser alkoholischer Lösung schiesst es beim Erkalten in farblosen, prismatischen, optisch zweiaxigen Krystallen von ziemlicher Grösse an.

Es schmilzt bei 146° C. unzersetzt und kann ziemlich hoch über seinen Schmelzpunkt erhitzt werden ohne wahrnehmbare Veränderung.

Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch.

Platindoppelsalz des Dimethylamarins.

Sättigt man eine alkoholische Lösung von Dimethylamarin mit Salzsäure und setzt Platinchlorid zu, so erhält man einen dunkelgelben Niederschlag, der in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol ziemlich leicht löslich ist. Beim Erhitzen wird er gegen 140° C. weich und ist bei etwa 185° C. völlig geschmolzen.

Die Analyse ergab:

Angewandte Substanz: 0,1796 Gr.

Nach ½stündigem Erhitzen auf 110° C.:

Verlust: 0,0005 Gr.

Nach ¼stündigem Erhitzen auf 170° C.:

Verlust: 0,0026 Gr.

Gefunden Pt = 0,0336 Gr. = 19,0% Pt.

Berechnet 18,5% Pt.

Das Doppelsalz ist also wasserfrei und besitzt die Formel:

$$(C_{21}H_{16}(CH_3)_2N_2 \,.\, HCl)_2PtCl_4.$$

Also spricht auch die Zusammensetzung des Platindoppelsalzes dafür, dass das Amarin eine einwerthige Base ist.

Jodwasserstoffsaures Dimethylamarin.

Durch Neutralisiren einer alkoholischen Lösung von Dimethylamarin mit wässriger Jodwasserstoffsäure erhält man dieses Salz in farblosen, wohl ausgebildeten Krystallen. Es ist nicht identisch, sondern isomer mit Methylamarinmethyljodid. Durch Ammoniak wird es sofort zersetzt unter Abscheidung der Base; bei 178° C. schmilzt es unter Aufblähen, erstarrt hierauf wieder krystallinisch und schmilzt zum zweiten Male unter Aufblähung bei 199—200° C.

Schon beim Methylamarinmethyljodid erwies sich die Unmöglichkeit, durch die Analyse mit absoluter Sicherheit festzustellen, wieviele Methylgruppen der Körper enthalte; bei der daraus dargestellten Base Dimethylamarin tritt dieser Uebelstand erst recht deutlich hervor; man kann durch Analyse schlechterdings nicht nachweisen, ob man Dimethylamarin oder ein vielleicht existirendes Monomethylamarin in Händen hat, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Methylamarin:	Dimethylamarin:
C %	84,62	84,66
H %	6,41	6,75
N %	8,97	8,59

Um Gewissheit über den Gang der Reaktionen zu erlangen, musste man kohlenstoffreichere Reste einführen, also Halogenalkyle von hohem Molekulargewicht auf Amarin zur Einwirkung bringen; Benzylchlorid schien hierzu geeignet. Die Versuche damit gelangen in der That vollständig und erwiesen eine durchgängige Analogie der Benzylverbindungen mit den bereits erhaltenen Methylkörpern.

Amarin und Benzylchlorid.

Benzylchlorid wirkt auf Amarin fast mit der gleichen Leichtigkeit ein wie Methyljodid. Alle bei Herstellung der Methylverbindungen angegebenen Darstellungs- und Trennungsmethoden sind auch hier gültig.

Allein man hat gar nicht nöthig auf einem immerhin umständlichen und mit Verlusten verknüpften Wege die Trennung des salzsauren Amarins vom Benzylamarinbenzylchlorid zu bewerkstelligen, da ersteres ziemlich schwer, letzteres so leicht in Alkohol löslich ist und zudem so wenig Neigung zu krystallisiren besitzt, dass man die Lösung des Gemenges eindampfen kann, bis fast alles salzsaure Amarin sich abscheidet. Das wenige, was dem Benzylamarinbenzylchlorid beigemischt bleibt, ist bei der Darstellung des Dibenzylamarins nicht störend, weil diese Base in Alkohol viel schwerer löslich ist als Amarin und zugleich eine viel grössere Krystallisationstendenz hat, so dass alles Amarin in die Mutterlauge geht.

Benzylamarinbenzylchlorid.

Diese Verbindung ist in kochendem Wasser schwer löslich, in kaltem fast unlöslich: Alkohol und Chloroform lösen sie in jedem Verhältniss, Aether gar nicht. Aus allen Lösungsmitteln scheidet sie sich je nach der Temperatur als farbloses Oel oder als krystallinische Kruste ab. In der Winterkälte aus Alkohol erhaltene, undeutliche Krystalle erweichten schon in der warmen Hand, wurden bei etwa 40° C. dickflüssig und waren bei 76° C. völlig geschmolzen. Ammoniak greift den Körper nicht an, alkoholische Kalilauge zersetzt ihn sofort.

Eine Chlorbestimmung ergab:
Angewandte Substanz: 0,1116 Gr.
AgCl gefunden = 0,0299 Gr. = 6,72% Cl.

	Berechnet		Gefunden:
für $C_{21}H_{18}N_2C_7H_7Cl$:	für $C_{21}H_{17}(C_7H_7)N_2C_7H_7Cl$:		
Cl %	8,36	6,90	6,72.

Platindoppelsalz des Benzylamarinbenzylchlorids.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Chlorides mit Platinchlorid, so erhält man einen hellgelben Niederschlag, der nach dem Trocknen sehr hell, fast weiss wird. Derselbe ist in Wasser unlöslich, in Alkohol schmilzt er beim Erwärmen zu einem gelben Oel zusammen, das sich nur sehr schwer in heissem, neutralem oder angesäuertem Alkohol löst.

Bei etwa 70° C. wird er weich, bei 150—160° C. ist er völlig geschmolzen. Die Analysen ergaben:

I. Angewandte Substanz: 0,2532 Gr.
Nach $^3/_4$stündigen Erhitzen auf 120° C. Verlust 0,0062 Gr. = 2,45% H_2O.
Gefunden Pt = 0,0342 Gr. = 13,85% Pt.

II. Angewandte Substanz: 0,2600 Gr.
Nach 1stündigem Erhitzen auf 140° C. Verlust 0,0068 Gr. = 2,61% H_2O.
Gefunden Pt = 0,0354 Gr. = 13,98% Pt.

Berechnet für		
$(C_{21}H_{18}N_2C_7H_7Cl)_2PtCl_4$:	für $(C_{21}H_{17}(C_7H_7)N_2C_7H_7Cl)_2PtCl_4$:	
Pt %	16,61	14,40

Gefunden:	
I.	II.
13,85	13,98

Ein Wassergehalt von 2 Molekülen entspricht einem Trockenverlust von 2,56%. Verlust gefunden I. 2,45%

II. 2,61%. Das Doppelsalz enthält also 2 Moleküle Krystallwasser und entspricht der Formel:

$$(C_{21}H_{17}(C_7H_7)N_2C_7H_7Cl)_2PtCl_4 + 2aq.$$

Die Platinbestimmung auf gewöhnliche Weise im Tiegel ist bei diesem Salze schwierig, einmal, weil es stark schäumt und an den Tiegelwänden in die Höhe steigt, dann weil man lang und stark glühen muss, um den Rückstand kohlenstofffrei zu erhalten, wobei sich stets etwas Platin verflüchtigt. Man vermeidet diese Schwierigkeiten, wenn man die Analyse im Sauerstoffstrom in einem Claus'schen Röhrchen ausführt.

Dibenzylamarin.

Man stellt diese Base aus dem Benzylamarinbenzylchlorid genau ebenso dar, wie aus dem Methylamarinmethyljodid das Dimethylamarin.

Das Dibenzylamarin ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Aus heisser alkoholischer Lösung krystallisirt es beim Erkalten sehr leicht in feinen, weissen Nadeln, je nachdem die Krystallbildung langsamer oder rascher erfolgt, rosettenförmig gruppirt oder verfilzt.

Es schmilzt ohne sich zu färben bei 140—142° C., Zersetzung tritt erst bei viel höherer Temperatur ein.

Die Elementaranalyse ergab:

Angewandte Substanz: 0,1982 Gr.

Gefunden CO_2 = 0,6380 Gr. = 87,78% C.

Gefunden H_2O = 0,1159 Gr. = 6,50% H.

	Berechnet für Benzylamarin $C_{21}H_{17}(C_7H_7)N_2$:	Berechnet für Dibenzylamarin $C_{21}H_{16}(C_7H_7)_2N_2$:	Gefunden:
C%	86,59	87,86	87,78
H%	6,18	6,27	6,50.

Die Base ist also Dibenzylamarin.

Salzsaures Dibenzylamarin.

Uebersättigt man eine heisse alkoholische Lösung von Dibenzylamarin mit Salzsäure, so scheidet sich das salzsaure Salz der Base beim Erkalten in farblosen, wohlausgebildeten Krystallen ab. Es ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich; von Chloroform wird es sehr wenig, von Aether gar nicht aufgenommen.

Ammoniak scheidet die Base leicht ab. Das Salz schmilzt unzersetzt bei 202—204° C. Durch alle diese Eigenschaften ist es also von dem isomeren Benzylamarinbenzylchlorid sehr gut unterschieden.

Die Resultate der Analysen sind:

Angewandte Substanz: 0,3452 Gr.

Nach 1stündigen Erhitzen auf 130° C. = Verlust 0,0012 Gr.

Gefunden AgCl = 0,0910 Gr. = 6,6% Cl

Berechnet 6,9% Cl.

Das Salz ist also wasserfrei und hat die Formel:

$$C_{21}H_{16}(C_7H_7)_2N_2 . HCl.$$

Platindoppelsalz des salzsauren Dibenzylamarins.

Wenn man zu einer kalten alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes Platinchlorid setzt, so erhält man einen gelben Niederschlag. Derselbe ist in kaltem, neutralem und angesäuertem Alkohol ziemlich löslich und backt beim Erwärmen unter der Flüssigkeit zu Klumpen zusammen. Er schmilzt unzersetzt bei 206° C., wenig höher erhitzt zersetzt er sich unter starkem Aufblähen.

Die Analysen ergaben:

I. Angewandte Substanz: 0,6082 Gr.

Nach dem Erhitzen auf 115° C.:

Verlust 0,0020 Gr.

Nach dem Erhitzen auf 140° C.:

Weiterer Verlust 0,0002 Gr.

Gesammtverlust 0,0022 Gr.

Gefunden Pt = 0,0892 Gr. = 14,6% Pt.

II. Angewandte Substanz: 0,3970 Gr.

Gefunden Pt = 0,0532 Gr. = 14,7% Pt.

III. Angewandte Substanz: 0,2998 Gr.

(Von einem aus saurer Lösung gewonnenen Präparate.)

Gefunden Pt = 0,0428 Gr. = 14,3% Pt.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Pt % 14,4	14,6	14,7	14,3

Das Doppelsalz ist also wasserfrei und hat die Formel:

$$(C_{21}H_{16}(C_7H_7)_2N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4.$$

Von dem isomeren Platindoppelsalz des Benzylamarinbenzylchlorides unterscheidet es sich durch viel dunklere Farbe, höheren Schmelzpunkt und namentlich durch den Mangel des Krystallwassers.

Bei Darstellung des Methylamarinmethyljodides durch einfaches Stehenlassen einer ätherischen Amarinlösung mit Jodmethyl, entstand nebenbei in geringer Menge ein Jodid, aus dem Kali eine Base abschied, welche bei 172—174° C. unzersetzt schmolz.

Genaue Versuche und Analysen konnten wegen Mangels an Material bisher nicht gemacht werden, doch scheint diese Base Monomethylamarin zu sein. Eine analoge Verbindung entsteht unter gleichen Umständen auch mit Benzylchlorid; allein zur Untersuchung genügende Mengen konnte ich hiervon gleichfalls nicht erhalten, da ich erst seit kurzem die Halogenalkyle bei gewöhnlicher Temperatur zur Einwirkung bringe, früher stets in der Wärme, am Rückflusskühler, wobei diese Nebenprodukte nicht entstehen.

Nachdem durch die bisherigen Untersuchungen der Weg zur praktischen Herstellung dialkylirter Amarine gefunden war, erschien es als das Nächstliegende, zu suchen, wie weit die Möglichkeit, solche Reste in das Amarinmolekül einzuführen, überhaupt gehe. Hierzu verwendete ich Benzylchlorid, weil dieser Körper sich in jeder Beziehung bewährt hatte.

Dimethylamarin und Benzylchlorid.

Wenn man eine alkoholische Lösung von Dimethylamarin 2 Tage lang am Rückflusskühler mit der äquivalenten Menge Benzylchlorid kocht, so enthält nachher die schwach sauer gewordene Lösung neben einer geringen Menge salzsauren Dimethylamarins zwei Körper, die sehr leicht von einander zu trennen sind. Nach Verjagung des Alkohols zieht nämlich kaltes Wasser aus dem Gemenge eine Substanz aus, die nach dem Abdampfen der filtrirten Lösung als farbloses Oel zurückbleibt, das nur allmälig krystallinisch erstarrt.

Der in Wasser unlösliche Rückstand löst sich in heissem Alkohol und schiesst daraus in farblosen Krystallen an, die auffallenderweise kein Chlor enthalten.

Die Analysen des Körpers lieferten folgende Resultate:

Elementaranalyse I.

Angewandte Substanz: 0,1518 Gr.
Gefunden CO_2 = 0,4603 Gr. = 82,7% C.
„ H_2O = 0,1004 Gr. = 7,3% H.

II.

Angewandte Substanz: 0,2556 Gr.
Gefunden CO_2 = 0,7722 Gr. = 82,4% C.
„ H_2O = 0,1525 Gr. = 6,6% H.

Stickstoffbestimmung I.

Angewandte Substanz: 0,3077 Gr.
Gefunden N = 0,0213 Gr. = 6,9% N.

II.

Angewandte Substanz: 0,1633 Gr.
Gefunden N = 0,0116 Gr. 7,1% N.

Diese analytischen Ergebnisse beweisen, dass die untersuchte Verbindung sauerstoffhaltig ist; denn die zu 100% fehlenden 4% können nur dem Sauerstoff zukommen. Der Eintritt dieses Elementes lässt sich am einfachsten so erklären, dass Wasser in die Reaktion einging. Beim Berechnen der analytischen Resultate auf eine Formel stösst man auf die schon oben beim Dimethylamarin berührte Schwierigkeit, dass bei so hohem Molekulargewichte die Anzahl der vorhandenen Methylgruppen durch die Analyse schlechterdings nicht festgestellt werden kann.

Hier die Nebeneinanderstellung der beiden Formeln, um die es sich handeln kann:

Berechnet auf

$C_{21}H_{18}(CH_3)(C_7H_7)N_2O$			$C_{21}H_{17}(CH_3)_2(C_7H_7)N_2O$		
C_{29}	= 348	= 82,8%	C_{30}	= 360	= 82,9%
H_{28}	= 28	= 6,6 „	H_{30}	= 30	= 6,9 „
N_2	= 28	= 6,6 „	N_2	= 28	= 6,4 „
O	= 16	= 3,8 „	O	= 16	= 3,6 „

Gefunden:

	I.	II.
C	= 82,7%	82,4%
H	= 7,3 „	6,6 „
N	= 6,9 „	7,1 „

Hydroxymethylbenzylamarin oder Hydroxydimethylbenzylamarin.

Diese Verbindung besitzt nur sehr schwache basische Eigenschaften; sie schmilzt unzersetzt bei 208° C. In Wasser ist sie gar nicht, in Alkohol und Aether auch bei Siedetemperatur schwer, in Chloroform ziemlich leicht

löslich. Die Ausbeute an diesem Körper beträgt etwa 50% des angewandten Dimethylamarins, d. h. über 80% der berechneten Menge.

Salzsaures Hydroxymethylbenzylamarin.[1])

Erwärmt man Hydroxymethylbenzylamarin mit Alkohol und verdünnter Salzsäure, so löst es sich leicht; beim Erkalten bilden sich grosse, farblose, durchsichtige Krystalle, die im Exsiccator in undurchsichtige Körner zerfallen. Krystalle wie Körner schmelzen bei 102° C. unter Aufblähen, erstarren dann und schmelzen wieder bei 205° C. Ammoniak fällt aus der Lösung des Salzes die Base aus.

Eine Chlorbestimmung ergab:

Angewandte Substanz: 0,2257 Gr.

Gefunden AgCl = 0,0700 Gr. = 7,6% Cl.

Berechnet auf		
$C_{29}H_{28}N_2O$. HCl:	$C_{30}H_{30}N_2O$. HCl:	Gefunden:
7,7% Cl.	7,5% Cl.	7,6% Cl.

Platindoppelsalz des salzsauren Hydroxymethylbenzylamarins.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid, so erhält man einen hellgelben Niederschlag, der in Wasser gar nicht, in Alkohol ziemlich löslich ist; eine warme, alkoholische Lösung des Doppelsalzes scheidet dasselbe beim Erkalten in orangegelben Nadeln ab. Bei 168° C. schmilzt der Körper ohne sichtbare Zersetzung.

Krystallwasserbestimmungen.

I. Angewandte Substanz: 0,3186 Gr.

Verlust nach 1stündigem Erhitzen auf 100° C. = 0,0062 Gr.

---

[1]) Ich verwende der Kürze halber im Folgenden stets nur diese eine Bezeichnung,

Verlust nach ½stündigem Erhitzen auf 125° C. = 0,0026 Gr.
Gesammtverlust = 0,0088 Gr. = 2,7% H_2O.

II. Angewandte Substanz: 0,3180 Gr.
Verlust nach 1stündigem Erhitzen auf 125° C. = 0,0084 Gr.
= 2,6% H_2O.

Platinbestimmungen.

I. Angewandte Substanz: 0,3098 Gr.
Gefunden Pt = 0,0476 Gr. = 15,4% Pt.

II. Angewandte Substanz = 0,3096 Gr.
Gefunden Pt = 0,0474 Gr. = 15,3% Pt.

2 Moleküle Krystallwasser machen aus:

Berechnet auf:

$(C_{29}H_{26}N_2O.HCl)_2PtCl_4$	$(C_{30}H_{30}N_2O.HCl)_2PtCl_4$
2,8%	2,6%.

Gefunden:

I.	II.
2,7%.	2,6%.

Der Platingehalt beträgt:

Berechnet auf:

$(C_{29}H_{26}N_2O.HCl)_2PtCl_4$	$(C_{30}H_{30}N_2O.HCl)_2OtCl_4$.
15,7%	15,4%.

Gefunden:

I.	II.
Pt = 15,4%	15,3%.

Die zweite, bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Dimethylamarin entstehende Substanz löst sich in jedem Verhältnisse in Wasser und enthält durch $AgNO_3$ direkt nachweisbares Cl. Durch Kalilauge wird eine Base abgeschieden, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, bei der Analyse folgende Resultate gab:

Elementaranalyse I.

Angewandte Substanz: 0,3514 Gr.
Gefunden CO_2 = 1,0926 Gr. = 79,8% C.
„ H_2O = 0,2181 Gr. = 6,9% H.

II.

Angewandte Substanz: 0,3034 Gr.
Gefunden CO_2 = 0,8880 = 79,9% C.
„ H_2O = 0,1867 = 6,8% H.

Stickstoffbestimmung I.

Angewandte Substanz: 0,4350 Gr.
Gefunden N = 0,0344 Gr. = 7,9% N.

II.

Angewandte Substanz: 0,5427 Gr.
Gefunden N = 0,0444 Gr. = 8,2% N.

Die Base ist also Hydroxydimethylamarin oder Hydroxytrimethylamarin, wie sich aus folgender Zusammenstellung ersehen lässt.

Berechnet für

$C_{21}H_{18}(CH_3)_2N_2O$			$C_{21}H_{17}(CH_3)_3N_2O$		
C_{23}	= 276	= 80,2%	C_{24}	= 288	= 80,4%
H_{24}	= 24	= 6,9 „	H_{26}	= 26	= 7,2 „
N_2	= 28	= 8,1 „	N_2	= 28	= 7,8 „
O	= 16	= 4,6 „	O	= 16	= 4,5 „

Gefunden:

I.	II.
79,8%	79,9%
6,9 „	6,8 „
8,2 „	7,9 „

Hydroxytrimethylamarin.

Dieser Körper hat ausgesprochenere basische Eigenschaften als das Hydroxymethylbenzylamarin; er löst sich

leicht schon in verdünnter Essigsäure. In Wasser ist er nicht, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich. Aus heisser alkoholischer Lösung scheidet er sich beim Erkalten in grossen, wasserhellen, diamantglänzenden Prismen ab, die aber nach dem Herausnehmen aus der Flüssigkeit alsbald undurchsichtig werden. Bei 158° C. schmelzen die Krystalle zu einer farblosen Flüssigkeit.

Hydroxydimethylamarinmethylchlorid.

Durch Ausziehen des Einwirkungsproduktes von Benzylchlorid auf Dimethylamarin mit kaltem Wasser und Eindampfen der Lösung erhält man diese Verbindung als farbloses Oel, das im Exsiccator zu einer krystallinischen Masse erstarrt. In Wasser und Chloroform ist sie in jedem Verhältnisse, in Alkohol leicht, in Aether gar nicht löslich; aus der Lösung in Chloroform erhält man sie in krystallinischen Krusten, aus Alkohol in feinen, weissen Nadeln, die unzersetzt bei 168° C. schmelzen.

Zwei Chlorbestimmungen ergaben:

I. Angewandte Substanz: 0,4576 Gr.
Gefunden AgCl = 0,1647 Gr. = 8,9% Cl.

II. Angewandte Substanz: 0,3344 Gr.
Gefunden AgCl = 0,1260 Gr. = 9,3% Cl.

Berechnet auf

$C_{21}H_{19}(CH_3)N_2O.CH_3Cl$	$C_{21}H_{18}(CH_3)_2N_2O.CH_3Cl$
9,3%	8,99%.

Gefunden:

I.	II.
8,9%	9,3%.

Die wässrige Lösung des Hydroxydimethylamarinmethylchlorides wird durch Ammoniak nicht angegriffen, Kalilauge dagegen scheidet schon in der Kälte sofort die Base quantitativ ab. Die Ausbeute an reinem Chlorid beträgt etwa 85% der theoretischen, also 50% des angewandten Dimethylamarins.

Platindoppelsalz des Hydroxydimethylamarinmethylchlorides.

Möglichst neutrales Platinchlorid bildet in der wässrigen Lösung des Chlorides einen hochgelben Niederschlag. Derselbe ist in angesäuertem Wasser und in Alkohol leicht löslich und wird durch Aether aus der alkoholischen Lösung nur ganz unvollständig wieder ausgefällt. Das Doppelsalz schmilzt bei 244° C. ohne wahrnehmbare Zersetzung.

0,2614 Gr. Substanz im lufttrockenen Zustande nahmen durch $^3/_4$stündiges Erhitzen auf 125—130° C. an Gewicht ab: 0,0033 Gr. = 1,2%.

Ein Molekül Krystallwasser würde einem Gewichtsverlust von 3,2% entsprechen, das Doppelsalz ist also wasserfrei.

Die Platinbestimmungen ergaben:

I. Angewandte Substanz (bei 130° C. getrocknet): 0,1740 Gr. Pt gefunden: 0,0314 Gr. = 18,0% Pt.

II. Angewandte Substanz: 0,2581 Gr. Pt gefunden: 0,0468 Gr. = 18,1% Pt.

III. Angewandte Substanz (von einem andern Präparate) 0,2688 Gr. Pt gefunden: 0,0474 Gr. = 17,6% Pt.

Der Platingehalt beträgt:

Berechnet für
$(C_{21}H_{19}(CH_3)N_2O.CH_3Cl)_2PtCl_4$:
17,9% Pt.
$(C_{21}H_{18}(CH_3)_2N_2O.CH_3Cl)_2PtCl_4$:
17,4% Pt.

Gefunden:

I.	II.	III.
18,0% Pt	18,1%	17,6%.

Salzsaures Hydroxytrimethylamarin.

Wenn man eine alkoholische Lösung von Hydroxytrimethylamarin mit Salzsäure übersättigt, so erhält man durch freiwilliges Verdunsten grosse, wasserhelle, optisch zweiaxige Krystalle des salzsauren Salzes, welche bei 204° C. zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, in Alkohol leicht, in Wasser sehr schwer und in Chloroform gar nicht löslich sind; lauter Eigenschaften, wodurch sie sich von dem isomeren Hydroxydimethylamarinmethylchlorid scharf unterscheiden, abgesehen davon, dass Ammoniak die Base sofort daraus abscheidet.

Eine Chlorbestimmung ergab:

Angewandte Substanz: 0,2946 Gr.

Gefunden: AgCl 0,1070 Gr. = 9,0% Cl.

Berechnet für:

$C_{21}H_{18}(CH_3)_2N_2O.HCl$ 9,3% Cl. $C_{21}H_{17}(CH_3)_3N_2O.HCl$ 8,99%.

Gefunden: 9,0%.

Platindoppelsalz des salzsauren Hydroxytrimethylamarins.

Platinchlorid fällt aus der concentrirten alkoholischen Lösung des salzsauren Hydroxytrimethylamarins einen schön gelben Niederschlag. Derselbe ist in Wasser kaum, in Alkohol ziemlich leicht löslich und schmilzt unter Aufblähen bei 195° C.

Krystallwasserbestimmungen.

I. Angewandte Substanz: 0,1970 Gr.

Verlust nach $^3/_4$stündigem Erhitzen auf 125° C.: 0,0040 Gr. = 2,1%.

II. Angewandte Substanz: 0,4036 Gr.

Verlust nach $^3/_4$stündigem Erhitzen auf 130° C.: 0,0112 Gr. = 2,8%.

2 Moleküle Krystallwasser machen aus:

Berechnet auf
$(C_{21}H_{18}(CH_3)_2N_2O.HCl)_2PtCl_4$:
3,3% H_2O.
$(C_{21}H_{17}(CH_3)_3N_2O.HCl)_2PtCl_4$:
3,2% H_2O.

Gefunden:

I.	II.
2,1%.	2,8%.

Das Doppelsalz enthält also 2 Moleküle Krystallwasser, die es theilweise schon im Exsiccator abgibt, während das isomere Platindoppelsalz des Hydroxydimethylamarinmethylchlorides wasserfrei ist.

Platinbestimmungen.

I. Angewandte Substanz: 0,1930 Gr.

Gefunden: Pt = 0,0342 Gr. = 17,7% Pt.

II. Angewandte Substanz: 0,3924 Gr.

Gefunden: Pt = 0,0696 Gr. = 17,7% Pt.

Berechnet für
$(C_{21}H_{18}(CH_3)_2N_2O.HCl)_2PtCl_4$:
17,9% Pt.
$(C_{21}H_{17}(CH_3)_3N_2O.HCl)_2PtCl_4$:
17,4% Pt.

Gefunden:

I.	II.
Pt = 17,7%.	17,7%.

Die interessanten, bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Dimethylamarin entstehenden Produkte zeigen, dass mit der Einführung von zwei Alkylresten in das Amarinmolekül der Punkt erreicht ist, wo die direkte Additionsfähigkeit dieser Base aufhört.

Der Verlauf der Reaktion lässt sich durch 2 Gleichungen darstellen, welche beide den analytischen Befunden gleich gut entsprechen.

I.

$$2\,C_{21}H_{16}(CH_3)_2N_2 + C_7H_7Cl + 2\,H_2O = C_{21}H_{17}(CH_3)_2(C_7H_7)N_2O + C_{21}H_{19}(CH_3)N_2O\,.\,CH_3Cl.$$

II.

$$2\,C_{21}H_{16}(CH_3)_2N_2 + C_7H_7Cl + 2\,H_2O = C_{21}H_{18}(CH_3)\,(C_7H_7)N_2O + C_{21}H_{18}(CH_3)_2N_2O\,.\,CH_3Cl.$$

Die 2 Moleküle H_2O stammen aus dem gewöhnlichen, wasserhaltigen Alkohol, der als Lösungsmittel des Dimethylamarins dient. Dass von den beiden Sauerstoffatomen je eines in einen der entstehenden Körper eintritt, ist durch die Analyse festgestellt; unmöglich war es natürlich auf diesem Wege zu entscheiden, ob sich auch die 4 Wasserstoffatome gleichmässig auf die beiden Verbindungen vertheilen, eingehende Untersuchungen über die beiden Basen müssen zeigen, wie es damit steht.

Gleichung I. schliesst den sehr unwahrscheinlichen Vorgang in sich, dass C_7H_7Cl sich in C_7H_7 und Cl spalte, C_7H_7 ein H in einem Molekül $C_{21}H_{16}(CH_3)_2N_2$ ersetze,

Cl dagegen eine Methylgruppe des zweiten Moleküls $C_{21}H_{16}(CH_3)_2N_2$ aus der Bindung im Kohlenstoffkern herausnehme, um damit verbunden sich als Methylchlorid an den Stickstoff anzulagern.

Gleichung II stellt eine Reaktion dar, die sich ungezwungen in folgende zwei Phasen auseinanderlegen lässt:

1) $C_{21}H_{16}(CH_3)_2N_2 + C_7H_7Cl + H_2O =$
$C_{21}H_{18}(CH_3)(C_7H_7)N_2O + CH_3Cl.$

2) $C_{21}H_{16}(CH_3)_2N_2 + CH_3Cl + H_2O =$
$C_{21}H_{18}(CH_3)_2N_2O \,.\, CH_3Cl.$

Die hier gemachte Annahme der Wanderung einer Methylgruppe hat durchaus nichts unwahrscheinliches. Gerade diese Wanderung wurde vor Kurzem im hiesigen Universitätslaboratorium beobachtet in einem Falle, der einen sichern Beweis zu führen gestattete und dem obigen analog ist.[1])

Die betreffende Thatsache ist kurz diese: Dimethylanilin und Amylbromid wirken bei hoher Temperatur und unter Druck nach folgender Gleichung auf einander ein;

$$2\,C_6H_5(CH_3)_2N + C_5H_{11}Br =$$
$$C_6H_5(CH_3)(C_5H_{11})N + C_6H_5(CH_3)_2N \,.\, CH_3Br.$$

Aus den oben angeführten Gründen ergibt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass die Gleichung II dem wahren Sachverhalt entspricht. Der strikte Beweis wird sich führen lassen, wenn man Diäthyl- oder Dipropylamarin unter gleichen Bedingungen mit Benzylchlorid behandelt und die Reaktionsprodukte untersucht, eine

---

[1]) Siehe Berl. Ber. XIV. 5. 1881, Seite 620: Ad. Claus und P. Rautenberg: Ueber die Zersetzung von Jodmethyl- und Jodäthyldimethylanilin durch Kalilauge und die Einwirkung von Amylbromid auf Dimethylanilin.

Arbeit, womit zur Zeit Herr Lupp im hiesigen Laboratorium beschäftigt ist.

Von grossem Interesse ist das Verhalten des Dibenzylamarins unter diesen Umständen, weil hierbei keine Veranlassung zu einer Wanderung vorhanden ist.

Dimethylamarin und Aethylbromid.

Um zu erfahren, ob nicht etwa das Benzylchlorid Ursache an dem complizirten Verlaufe der Reaktion sei, wurden vorläufige Versuche mit Dimethylamarin und Aethylbromid angestellt und hierbei Körper erhalten, welche mit den durch Benzylchlorid gewonnenen völlig analog sind. Man erhält auch eine in Wasser unlösliche, krystallinische Masse und ein sehr leicht lösliches, schwierig krystallisirendes Oel, woraus Kalilauge eine Base abscheidet, die in grossen, farblosen Prismen krystallisirt, in Alkohol, Aether und Chloroform sich leicht löst und bei 154° C. unzersetzt schmilzt. Mit Salzsäure bildet sie ein schön krystallisirendes Salz, welches in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich ist und bei 203° C. schmilzt. Genauer wurden diese Verbindungen nicht untersucht, da aus ihnen doch keine entscheidenden, quantitativen Resultate zu gewinnen sind.

Zur Beantwortung der Frage, wesshalb Dialkylamarine mit Halogenalkylen durch Wasseraufnahme sauerstoffhaltige Körper erzeugen, liegen bis jetzt noch gar keine Anhaltspunkte vor.

Die ausserordentliche Reaktionsfähigkeit, wodurch das Amarin sich auszeichnet, veranlasste mich, einen Versuch zu machen, der bei Chinaalkaloiden[1]) resultatlos geblieben war, nämlich einen zweifach halogenisirten Kohlenwasserstoff auf Amarin einwirken zu lassen.

Ich übergoss in einem Kölbchen Amarin mit der äquivalenten Menge Aethylenbromid und erwärmte ohne Zusatz eines Lösungsmittels auf dem Wasserbade; schon nach kurzer Zeit hatte sich eine Menge farbloser Krystalle abgeschieden, deren alkoholische Lösung mit $AgNO_3$ einen Niederschlag von AgBr gab; die gewünschte Reaktion hatte also stattgefunden, ihr Verlauf wurde aber vorerst keiner weitern Nachforschung unterzogen.

Das Ziel, wonach die im hiesigen Universitätslaboratorium aufgenommenen Untersuchungen über Amarin streben, ist mit der vorliegenden Arbeit noch nicht erreicht: eine Strukturformel der Base kann noch nicht gegeben werden. Allein ferneren Untersuchungen auf diesem Gebiete ist der Weg einigermassen gebahnt durch Auffindung praktischer Darstellungsweisen der Ausgangssubstanzen. Es ist festgestellt, dass das Hydrobenzamid Sauerstoff enthält, also mit Amarin nicht isomer sein kann, und dass das Amarin kein primäres Amin ist. Die halogenwasserstoffsauren Salze der dialkylirten Amarine sind als nicht identisch, sondern als isomer mit den entsprechenden Halogenalkylverbindungen erwiesen. Der

---

[1]) Siehe W. Treupel, Inaugural-Dissertation, Freiburg i. B., 1880.

Punkt, wo die direkte Additionsfähigkeit des Amarins aufhört und in Folge dessen complicirtere Reaktionen eintreten, ist gefunden. Gerade die hierbei entstehenden Produkte versprechen bei eingehenderer und umfangreicherer Untersuchung interessante Aufschlüsse.

Weitere Einblicke werden die Substanzen gestatten, welche Aethylenbromid und seine Homologen, ferner die, welche Acetylchlorid mit Amarin und den Alkylamarinen bilden.

Von Belang dürfte schliesslich auch die Lösung der Frage sein, ob auf gleiche Weise, wie aus dem einfachen Amarin Lophin entsteht, auch aus den Alkylamarinen sich alkylirte Lophine erhalten lassen. Dieser Punkt ist gleichfalls im hiesigen Universitäts-Laboratorium Gegenstand der Untersuchung.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Ad. Claus im hiesigen Universitätslaboratorium ausgeführt. Für die mir dabei stets in freundlichster Weise zu Theil gewordene Unterstützung sage ich meinen verehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Ad. Claus und Hofrath Dr. v. Babo meinen herzlichen Dank.

Freiburg i. B., im Juni 1881.

D. V.